



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 993 966 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(51) Int. Cl. 7: B41M 5/36, G03F 3/10

(21) Anmeldenummer: 99119798.9

(22) Anmeldetag: 06.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.10.1998 DE 19847033

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG  
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• Benzing, Martin, Dr.  
55234 Biebelnheim (DE)

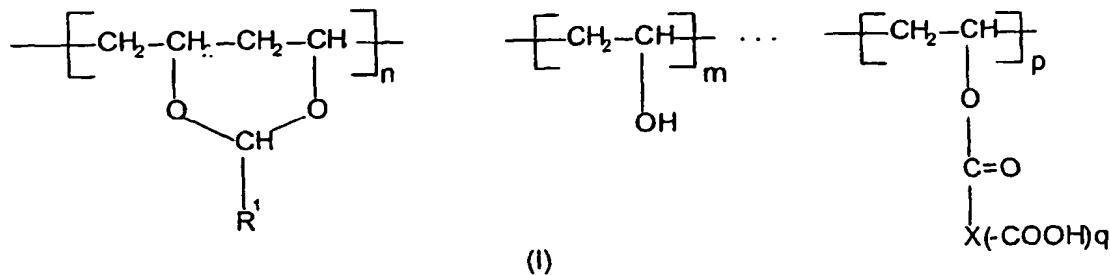
- Mohr, Dieter, Dr.  
55437 Appenheim (DE)
- Schembs, Holger  
55124 Mainz (DE)
- Clausen, Daniela  
65205 Wiesbaden (DE)

(74) Vertreter:

Plate, Jürgen, Dr. et al  
Patentanwaltskanzlei Zounek,  
Industriepark Kalle-Albert,  
Rheingaustrasse 190  
65203 Wiesbaden (DE)

(54) Negativ arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch zur Herstellung eines mit Wärme oder Infrarotlaser bebilderbaren Aufzeichnungsmaterials

(57) Die Erfindung betrifft ein negativ arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein organisches polymeres Bindemittel und eine Substanz, die Strahlungsenergie in Wärme umwandelt, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten der Formel (I)



besteht, wobei

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder einen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylrest,  
 X eine Einfachbindung oder einen (q+1)-wertigen Rest eines (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)Alkans, in dem einzelne Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, eines (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)Alkens oder eines isocyclischen oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten, mono- oder polycyclischen (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Ringes oder Ringsystems,  
 n 40 bis 80 mol-%,  
 m 15 bis 30 mol-%,  
 p 1 bis 10 mol-% und  
 q eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei q gleich 1 ist, wenn X eine Einfachbindung ist.

darstellt und das polymere Bindemittel eine Säurezahl von 5 bis 150 aufweist. Außerdem betrifft die Erfindung ein Auf-

**EP 0 993 966 A1**

zeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Farbprüffolie.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein negativ arbeitendes, für Infrarot- oder Wärmestrahlung empfindliches Gemisch, das ein polymeres Bindemittel und eine Substanz, die infrarote Strahlung in Wärme umwandelt, enthält, sowie ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch. Je nach Wahl des Trägers lassen sich nach der Bebilderung, die beispielsweise mit einem Infrarot-Laser erfolgen kann, aus dem Aufzeichnungsmaterial unter anderem Offsetdruckplatten oder Farbpräffolien (Color-Proofs) herstellen.

[0002] Bei der Bebilderung mit Infrarotlasern oder Thermoköpfen kommen negativ arbeitende Schichten in der Regel mit wesentlich kürzeren Belichtungszeiten aus als positiv arbeitende. Dennoch ist bisher nur eine geringe Anzahl an Aufzeichnungsmaterialien mit einer negativ arbeitenden, infrarot oder thermisch bebilderbaren Schicht bekannt geworden.

[0003] So ist in der EP-A 0 780 239 ein Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Offsetdruckplatten offenbart, dessen negativ arbeitende Schicht im wesentlichen aus einer Substanz, die infrarote Strahlung in Wärme umwandelt, einem wasserunlöslichen, in wäßrig-alkalischem Medium dagegen löslichen polymeren Bindemittel sowie einem Phenolderivat besteht. Das Phenolderivat enthält 4 bis 8 Benzolkerne, mindestens eine phenolische Hydroxylgruppe und mindestens zwei Gruppen der Formel  $-\text{CH}_2\text{OR}^1$ , wobei  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder eine Acylgruppe darstellt. Als Bindemittel sind Harze mit phenolischen Hydroxylgruppen oder mit olefinisch ungesättigten Bindungen bevorzugt. Speziell genannt sind Novolakharze, Polyhydroxystyrole, Acrylharze mit phenolischen Gruppen und Allylmethacrylat-Copolymere. Nach der Infrarot-Bebilderung wird das Aufzeichnungsmaterial mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt.

[0004] Auch in der EP-A 0 557 138 sind thermosensitive, negativ arbeitende, strahlungsempfindliche Gemische beschrieben. In einer Ausführungsform enthalten sie ein Polymer, insbesondere ein Epoxyharz, ein Epoxy-Novolakharz oder ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Polyaminharz, ein Vernetzungsmittel und eine Säure oder eine Verbindung, die beim Erhitzen eine Säure freisetzt. Als Vernetzungsmittel sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Diethylenpropylamin, *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenyldiamin, Bis-(4-amino-phenyl)-methan und 2-Methyl-imidazol genannt. In der zweiten Ausführungsform enthält das Gemisch als wesentliche Bestandteile einen Novolak, einen Photoinitiator, der bei Bestrahlung Säure produziert, und ein Vernetzungsmittel, das beim Erhitzen in Gegenwart von Säure mit dem Novolak reagiert. Der Photoinitiator ist beispielsweise ein *ortho*-Nitro-benzaldehyd, ein Ester oder ein Amid der 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonsäure oder ein Oniumsalz. Bei Verwendung dieses Gemisches wird das Aufzeichnungsmaterial zunächst vollflächig belichtet, damit überall in der strahlungsempfindlichen Schicht Säure gebildet wird. Durch gezielt einwirkende Hitze wird dann die thermisch induzierte Vernetzung ausgelöst. Die nicht erhitzen Bereiche der Schicht werden dann mit einem wäßrigen Entwickler entfernt. Zum bildmäßigen Erhitzen wird bevorzugt eine Infrarot-Laserdiode, ein  $\text{CO}_2$ -Laser oder ein Nd-YAG-Laser (1060 nm) eingesetzt. Die Gemische dienen in erster Linie zur Herstellung von gedruckten Schaltungen.

[0005] Das thermisch bebilderbare Aufzeichnungsmaterial gemäß der EP-A 615 162 umfaßt einen dimensionsstabilen Träger und eine Schicht, die ein kationisches Polymer mit seitenständigen Ammoniumgruppen der Formel  $-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4 + \text{X}^-$  ( $\text{R} = \text{H, Alkyl, Alkenyl oder Aryl}$ ), ein IR-absorbierendes Material und einen Farbstoff enthält. Bebildert wird das Material allgemein mit einem Infrarot-Laser oder mit Laserdioden (750 bis 880 nm). Die nicht von der Laserstrahlung getroffenen Bereiche der Schicht werden dann mit einfachem Leitungswasser oder mit einer wäßrigen Lösung entfernt. Das Aufzeichnungsmaterial ist in erster Linie vorgesehen zur Herstellung von Color-Proofs. Der Träger ist dann eine transparente Folie. Werden Bilder in den verschiedenen Grundfarben (gelb, magenta, cyan und schwarz) übereinander angeordnet, so erhält man einen mehrfarbigen Color-Proof. Bei der Herstellung von Offsetdruckplatten besteht der Träger dagegen allgemein aus Metallen, wie Aluminium, bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen schließlich aus Papier, das mit Phenolharzen oder Epoxyharzen imprägniert ist, aus Polyester, Polyimid oder Polystyrol.

[0006] In der US-A 4 693 958 ist ein Aufzeichnungsmaterial beschrieben, aus dem sich Offsetdruckplatten herstellen lassen. Es umfaßt eine Schicht, die durch Infrarotstrahlung, beispielsweise aus einem Nd-YAG-Laser (1060 nm), gehärtet werden kann. Die Schicht besteht aus einem wasserlöslichen, zumindest aber hydrophilen Polyamid, einem Polymer mit seitenständigen quartären Ammoniumgruppen oder einem Styrol/Vinylpyrrolidon-Copolymer. Die gehärteten Bereiche der Schicht sind unlöslich in Wasser und nehmen später die Druckfarbe an. Die nicht von der Infrarotstrahlung getroffenen Bereiche der Schicht werden dementsprechend mit Wasser oder einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung entfernt.

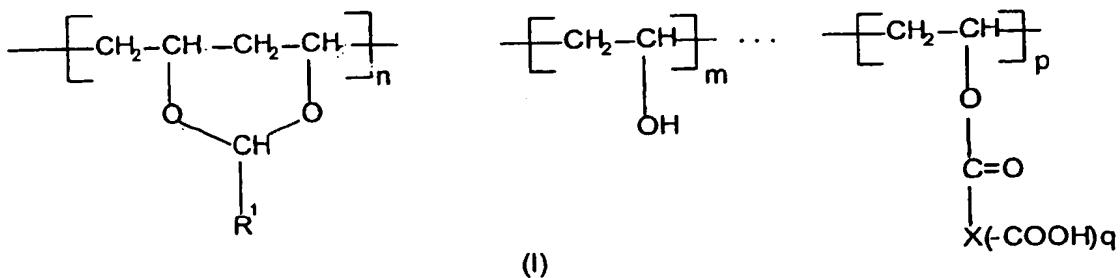
[0007] Neben diesen direkt negativ arbeitenden Systemen sind auch Positiv-Negativ-Umkehrsysteme bekannt. Darin wird erst durch einen zusätzlichen Verarbeitungsschritt, insbesondere eine Nacherwärmung, ein negatives Bild aus einem eigentlich positiv arbeitenden Material erhalten. Beispiele dafür sind in den US-A 5 372 907, 5 466 557 und 5 491 046 beschrieben, bei denen Schichten, die ein Resolharz, ein Novolakharz, eine latente Brönsted-Säure und einen Infrarotabsorber enthalten, mit Infrarotstrahlung (830 nm) bebildert werden.

[0008] Unmittelbar negativ arbeitende Systeme sind aufgrund der einfacheren Verarbeitung günstiger. Es bestand daher nach wie vor ein Bedarf an möglichst einfach zusammengesetzten negativ arbeitenden Gemischen. Bei Arbeiten

mit verschiedenen Polymeren für Farbprüfsysteme (Color proofs) wurde nun überraschend gefunden, daß Polyvinylacetalharze, die noch freie, nicht acetalisierte Hydroxylgruppen enthalten, die zum Teil mit cyclischen organischen Anhydriden verestert sind, so daß die Harze noch zusätzlich Carboxylgruppen enthalten, nach Einwirkung von Wärme eine stark verringerte Löslichkeit in wäßrig-alkalischen Entwicklern zeigen. Der Löslichkeitsunterschied reicht aus, um in einer entsprechenden Aufzeichnungsschicht eine bildmäßige Differenzierung zu bewirken.

[0009] Aufgabe der Erfindung war es demnach, ein direkt negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch zu entwickeln sowie ein damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial, das mit Strahlung im infraroten Bereich (700 bis 1.200 nm) bebildert werden kann. Als Strahlungsquellen sollen Laserdioden mit einer Wellenlänge von 830 nm oder Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1060 nm einsetzbar sein.

[0010] Gelöst wird die Aufgabe mit einem negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Gemisch, das ein polymeres Bindemittel und eine Substanz enthält, die Strahlungsenergie in Wärme umwandelt, und dadurch gekennzeichnet ist, daß das polymere Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten der Formel (I)



25

besteht, wobei

30  $R^1$  ein Wasserstoffatom oder einen ( $C_1$ - $C_4$ )Alkylrest,  
 $X$  eine Einfachbindung oder einen ( $q+1$ )-wertigen Rest eines ( $C_4$ - $C_{10}$ )Alkans, in dem einzelne Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, eines ( $C_2$ - $C_8$ )Alkens oder eines isocyclischen oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten, mono- oder polycyclischen ( $C_6$ - $C_{10}$ )Ringes oder Ringsystems,  
 $n$  40 bis 80 mol-%,  
 $m$  15 bis 30 mol-%,  
 $p$  1 bis 10 mol-% und  
 $q$  eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei  $q$  gleich 1 ist, wenn  $X$  eine Einfachbindung ist,

35

darstellt und das polymere Bindemittel eine Säurezahl von 5 bis 150 aufweist. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daneben auch ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus dem strahlungsempfindlichen Gemisch.

[0011]  $R^1$  ist besonders bevorzugt ein Propylrest.  $X$  ist bevorzugt eine Einfachbindung, eine Ethan-1,2-diyl-, Propan-1,2-diyl-, Propan-1,3-diyl-, 2-Oxa-propan-1,3-diyl-, 2-Methyl-propan-1,3-diyl-, Butan-1,3-diyl-, Ethen-1,2-diyl-, 1-Methyl-ethen-1,2-diyl-, 1,2-Dimethyl-ethen-1,2-diyl-, 1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-1,3-diyl-, Cyclo-hexen-1,2-diyl-, *ortho*-Phenyl-, Benzol-1,2,4-triyl-, Benzol-1,2,4,5-tetrayl-, Naphthalin-2,3-diyl-, Naphthalin-1,8-diyl-, Naphthalin-1,4,5,8-tetrayl-, Pyridin-2,3-diyl-, Pyrazin-2,3-diyl-, Furan-2,3-diyl-, Furan-2,5-diyl-, Thiophen-2,3-diyl-, Thiophen-2,5-diyl- oder eine Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-diyl-Gruppe. Die Gruppen  $X$  können zusätzlich substituiert sein, beispielsweise mit Halogenatomen (Cl, Br), Alkoxygruppen oder Nitrogruppen.

[0012] Das mittlere Molekulargewicht  $M_W$  des Polymers der Formel (I) kann in weiten Grenzen schwanken. Es liegt allgemein bei 5.000 bis 500.000, bevorzugt 20.000 bis 300.000. Die Säurezahlen des Polymers liegen allgemein im Bereich von 5 bis 150, bevorzugt 30 bis 120. Die genannten Monomereinheiten sind in dem Polymer statistisch verteilt, es handelt sich also nicht etwa um ein Blockcopolymer.

[0013] Das erfindungsgemäße Gemisch kann gegebenenfalls noch Additive, insbesondere Farbstoffe, Weichmacher, Löslichkeitsinhibitoren, Löslichkeitsbeschleuniger, Reste von organischen Lösemitteln, Tenside, Mittel, die für eine gleichmäßig verlaufende Oberfläche der Schicht sorgen, Gleitmittel, Abstandshalter, anti-Tenside, Mittel, die für eine gleichmäßig verlaufende Oberfläche der Schicht sorgen, Gleitmittel, Abstandshalter, anti-Tenside, Mittel und/oder inerte Füllstoffe enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gemisch keine Bestandteile, die für Strahlung mit einer Wellenlänge von 600 nm oder weniger empfindlich sind, so daß bei der Verarbeitung keine besonderen Bedingungen für das Umgebungslicht (wie gelbe oder rote Sicherheitsbeleuch-

tung) erfüllt sein müssen.

[0014] Ausgangsstoffe, aus denen das Polymer der Formel (I) hergestellt werden kann, sind vorzugsweise Polyvinylacetale, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten, speziell Polyvinylbutyrate, wie sie unter der Bezeichnung <sup>®</sup>Mowital von der Clariant AG oder unter der Bezeichnung <sup>®</sup>Butvar von Monsanto Chem. Co. erhältlich sind. Diese können dann verestert werden mit Dicarbonsäureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, 2,3-Dimethyl-maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Methylbernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, 3-Methyl-glutarsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Furan-2,5-dicarbonsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid oder di- oder polycyclischen Anhydriden, gebildet durch Diels-Alder-Addition von Dienen mit Maleinsäureanhydrid. Auf diese Weise werden Polymere gebildet, die neben freien Hydroxylgruppen auch Carboxylgruppen enthalten. Polymere mit den in der Formel (I) genannten Einheiten sind bekannt. Sie sind ausführlich in der EP-A 152 819 (= US-A 4 631 245) beschrieben, ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0015] Die als Ausgangsmaterial dienenden Polyvinylacetale werden ihrerseits gewöhnlich aus Polyvinylacetat hergestellt, das unter sauren oder alkalischen Bedingungen verseift und dann unter Wasserabspaltung mit einem Aldehyd acetalisiert wird. Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch verwendeten polymeren Bindemittel enthalten daher neben den in der Formel (I) angegebenen Einheiten unvermeidbar einen Restanteil an Polyvinylacetat-Einheiten, der allgemein bis zu etwa 6 mol-%, insbesondere 1 bis 4 mol-%, bezogen auf alle Monomereinheiten im Bindemittel, ausmacht.

[0016] Der Anteil dieses Bindemittels beträgt im allgemeinen 30 bis 95, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht.

[0017] Die Komponente, die IR-Strahlungsenergie in Wärme umzuwandeln vermag, kann ein Rußtyp sein (beispielsweise <sup>®</sup>Printex 25 von der Degussa AG) oder auch ein Infrarotabsorber bzw. Infrarotfarbstoff (beispielsweise <sup>®</sup>Pro-Jet 830 NP von Zeneca). Zu nennen sind weiterhin Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Infrarot absorbierende Indoleninfarbstoffe, Indocyaninfarbstoffe, Squaryliumfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Cyanfarbstoffe, Pyryliumverbindungen und Pentamethinthiopyryliumsalze. Ruße und Squaryliumfarbstoffe sind allgemein bevorzugt.

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Infrarot absorbierende und Wärme generierende (Farb-)Pigment in einem polymeren Bindemittel mit den in der Formel (I) genannten Einheiten vordispersiert.

[0019] Der Anteil der Komponente, die IR-Strahlung in Wärme umwandelt, beträgt allgemein 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht.

[0020] Gegebenenfalls kann die negativ arbeitende Schicht noch Löslichkeitsinhibitoren enthalten. Dafür eignen sich unter anderem Acrylatpolymere oder andere in wäßrig-alkalischen Lösungen schwer- oder unlösliche Substanzen. Wenn diese Verbindungen im erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch eingesetzt werden, so haben sie allgemein einen Anteil von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0021] Daneben kann die Schicht auch Löslichkeitsbeschleuniger enthalten. Geeignete Löslichkeitsbeschleuniger und gleichzeitig auch Reaktionsbeschleuniger sind Säuren wie Phosphorsäure, Trimellitsäure, Nitrobenzolcarbonsäuren oder p-Toluolsulfinsäure, daneben auch Trihalomethyl-s-triazine, Bis-trihalomethyl-s-triazine oder Säurechloride, wie 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonsäurechlorid und andere. Naphthochinondiazide sind empfindlich gegenüber UV-Strahlung und sichtbarem Licht. Die entsprechenden Aufzeichnungsmaterialien müssen daher bei gelbem Sicherheitslicht verarbeitet werden. Der Anteil dieser nur gegebenenfalls vorhandenen Additive beträgt im allgemeinen 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht.

[0022] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird das strahlungsempfindliche Gemisch auf einen geeigneten Träger aufgebracht. Allgemein wird das Gemisch dazu in einem Lösemittel, beispielsweise Butanon, Tetrahydrofuran, Propylenglykol-monomethylether oder Propylenglykol-mono-methylether-acetat, gelöst und durch Aufgießen, Aufschleudern oder ähnliche Methoden als dünne Schicht auf den Träger aufgebracht. Das Lösemittel wird dann aus der Schicht entfernt, insbesondere durch Anwenden von Hitze und/oder unter verminderter Druck.

[0023] Bevorzugte Träger in strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, aus denen Offsetdruckplatten hergestellt werden sollen, sind Bleche, Bänder oder Folien aus Metall, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, die in allgemein üblicher Weise vorbehandelt sein können. Bei Aluminiumträgern umfaßt eine solche Vorbehandlung insbesondere eine mechanische, chemische oder elektrochemische Aufrauhung, an die sich eine anodische Oxidation und weitere Behandlungen, z. B. mit Polyvinylphosphonsäure, Alkalisilikat, Phosphat oder Polyacrylamid, anschließen können.

[0024] In Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Farbprüffolien dient allgemein eine transparente, flexible und dimensionsstabile Kunststofffolie, insbesondere eine Folie aus Polyester oder Polycarbonat, als Trägermaterial. Bevorzugt sind Polyesterfolien, insbesondere biaxial verstreckte und thermofixierte Folien, z. B. aus Polyethylenterphthalat (PET). Die Folien sind so gewählt, daß sie bei Temperaturen bis zu etwa 150 °C maßhaltig bleiben. Ihre Dicke beträgt im allgemeinen 10 bis 200 µm, vorzugsweise 20 bis 80 µm.

[0025] Die bildmäßige Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit IR-Lasern oder IR-Laserdioden, die Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 700 bis 1200 nm, bevorzugt 750 bis 1100 nm, aussenden. Bestrahlt werden kann das Aufzeichnungsmaterial in einem Flachbettbelichter sowie einem Außen- oder Innentrommelbelichter.

[0026] Anschließend werden die unbelichteten Schichtbereiche mit einem geeigneten flüssigen Entwickler entfernt. Als Entwicklerlösungen werden allgemein wäßrigalkalische Lösungen mit einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 5 14, vorzugsweise 9 bis 11, verwendet, die Puffersalze, beispielsweise wasserlösliche Alkaliphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -acetate oder -benzoate enthalten können. Als weitere Bestandteile können darin Netzmittel und geringe Mengen an mit Wasser mischbaren organischen Lösemitteln vorhanden sein.

[0027] Als Alternative zur Naßentwicklung kann auf die bildmäßig bestrahlte lichtempfindliche Schicht eine Entwicklungsfolie laminiert werden. Die nicht bestrahlten Bereiche der Schicht haften an der Folie stärker als die bestrahlten, beim Abziehen der Folie (peel-apart) werden daher nur diese Bereiche mitentfernt. Das Peel-apart-Verfahren hat den Vorteil, daß keinerlei flüssige Abfallprodukte anfallen.

[0028] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung einer Farbprüffolie mit den Schritten

- 15 (a) Zurverfügungstellen eines Materials mit einem UV/VIS-transparenten Träger, einer darauf befindlichen photopolymerisierbaren Schicht, die mit Farbstoffen oder Pigmenten in einer Grundfarbe eingefärbt ist, und einer auf dieser Schicht befindlichen Haftsicht,
- 20 (b) Aufbringen der erfindungsgemäßen thermosensitiven Schicht auf die Rückseite des transparenten Trägers,
- (c) Auflaminieren des so hergestellten Mehrschichtmaterials auf ein Bildempfangsblatt, wobei die Haftsicht dem Bildempfangsblatt zugewandt ist,
- 25 (d) bildmäßiges Bestrahlen der thermosensitiven Schicht mit IR-Strahlung,
- (e) Ausbilden einer Belichtungsmaske durch Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der thermosensitiven Schicht,
- 30 (f) ganzflächiges Bestrahlen mit UV/VIS-Strahlung durch die Belichtungsmaske und
- (g) Abziehen des transparenten Trägers mit der Maske und den bestrahlten und daher polymerisierten Bereichen der photopolymerisierbaren Schicht und gegebenenfalls
- (h) Wiederholen der Schritte (a) bis (g) mit einem Material, dessen photopolymerisierbare Schicht in einer anderen Grundfarbe eingefärbt ist, wobei dieses auf das bereits ein Teifarbenbild tragende Bildempfangsblatt auflaminiert wird.

[0029] Der für UV- bzw. sichtbares Licht transparente, dimensionsstabile Träger ist vorzugsweise eine biaxial verstrechte und thermofixierte Kunststoffolie, insbesondere eine Polyesterfolie. Auf einer Seite ist der Träger zweckmäßig haftvermittelnd vorbehandelt. Die auf der haftvermittelnd vorbehandelten Seite des Trägers angeordnete photopolymerisierbare Schicht ist jeweils in einer Grundfarbe (gelb, magenta, cyan oder schwarz) eingefärbt. Nach dem Entfernen des Beschichtungslösungsmittels (allgemein durch Erhitzen auf Temperaturen bis etwa 120 °C) beträgt das Gewicht der photopolymerisierbaren Schicht üblicherweise etwa 0,2 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wird eine - bevorzugt wäßrige - Haftsichtlösung auf die photopolymerisierbare Schicht aufgetragen und erneut getrocknet. Nach dem Trocknen liegt das Gewicht der Haftsicht bei etwa 2 bis 30 g/m<sup>2</sup>. Geeignete Gemische für die photopolymerisierbare Schicht wie auch für die darüber liegende Haftsicht sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 803 773, der US-A 4 895 787 oder der US-A 5 049 476 beschrieben. Das erfindungsgemäße, thermosensitive Gemisch wird dann auf die Rückseite des Trägers aufgebracht, beispielsweise mit Hilfe eines Rakeis, und das Beschichtungslösungsmittel entfernt. Das so hergestellte Mehrschichtmaterial wird dann über die Haftsicht auf ein Bildempfangsmaterial laminiert. Von der Seite der thermosensitiven Schicht her läßt man anschließend IR-Laserstrahlung bildmäßig auf die Schicht einwirken und entwickelt sodann. Die Entwicklung kann, wie beschrieben, mit einem flüssigen Entwickler oder durch ein Peel-apart-Verfahren mit Hilfe einer Entwicklungsfolie erfolgen. Die bestrahlten Bereiche der thermosensitiven Schicht bleiben danach zurück und formen ein Bild auf der Rückseite des transparenten Trägers. Dieses Bild dient als Belichtungsmaske bei der nachfolgenden ganzflächigen UV/VIS-Belichtung. An den nicht von der Maske abgedeckten Bereichen dringt die UV/VIS-Strahlung durch den transparenten Träger und löst die Polymerisation in der photopolymerisierbaren, in der jeweiligen Farbe eingefärbten Schicht aus. Der transparente Träger mitsamt der Maske und den polymerisierten Bereichen der photopolymerisierbaren Schicht werden dann abgezogen. Zurück bleibt ein farbiges Bild auf dem Bildempfangsmaterial.

[0030] Auf dieses farbige Bild kann wiederum ein Aufzeichnungsmaterial der genannten Art laminiert werden, dessen photopolymerisierbare Schicht in einer anderen Grundfarbe eingefärbt ist. Nach digital gesteuerter bildmäßiger IR-Bestrahlung, Entwicklung der thermosensitiven Schicht, gefolgt von vollflächiger UV/VIS-Belichtung und Abziehen des Trägers mit Maske und den polymerisierten Bereichen der in der anderen Grundfarbe eingefärbten photopolymerisierbaren Schicht entsteht ein zweifarbiges Bild auf dem Bildempfangsmaterial. Der Vorgang kann wiederholt werden, bis ein vollständiges Farbprüfbild aus allen Teifarbenbildern entstanden ist.

[0031] Die Erfindung wird durch nachstehende Beispiele näher erläutert, ohne sie hierauf zu beschränken. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Prozentangaben und Mengenverhältnisse in Gewichtseinheiten zu verstehen. Gt steht für Gewichtsteil(e).

5 Beispiel 1

A: Herstellung eines für das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch geeigneten polymeren Bindemittels

[0032] 25 St eines Polyvinylbutyrals mit einem Molekulargewicht  $M_W$  von etwa 170.000 bis 180.000, das ca. 70 % Vinylbutyral-, 3 % Vinylacetat- und 27 % Vinyl-alkoholeinheiten enthält, und 4 Gt Maleinsäureanhydrid wurden unter Erwärmung in 400 Gt Methylethylketon gelöst. Zur klaren Lösung wurde 1 Gt Triethylamin gegeben und die Lösung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und in 6.000 Gt entmineralisiertes Wasser eingetropft, wobei ein weißes, faseriges Produkt entstand, das abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 40 °C getrocknet wurde.

15 B: Herstellung einer Rußdispersion

[0033] 20 Gt des Polymeren aus Abschnitt A wurden in 160 Gt 1-Methoxy-2-propanol (= Propylenglykol-monomethyläther) gelöst und in ein Dispergiergefäß geeigneter Größe gegeben. In diese Lösung wurden mit einer Zackenscheibe 20 Gt Ruß (®Printex 25 der Degussa AG) eingerührt. Danach wurden 180 Gt Glaskugeln (Durchmesser ca. 1 mm) zugegeben und mit einer Mahlscheibe unter Kühlung bei ca. 5.000 Umdrehungen pro min etwa 7 Stunden lang dispergiert. Anschließend wurden die Glaskugeln von dem fertigen Produkt durch Filtration abgetrennt.

20 C: Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials

[0034] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wurde eine Mischung aus 15 Gt Rußdispersion (hergestellt wie unter B) beschrieben), 57 Gt 1-Methoxy-2-propanol und 28 Gt Methylethylketon bei ca. 110 Umdrehungen pro min auf ein aufgerauhtes, anodisiertes und hydrophiliertes Aluminiumblech aufgeschleudert. Danach wurde das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial 1 min bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Gewicht der strahlungsempfindlichen Schicht betrug ca. 1 g/m<sup>2</sup>.

25 D: Verarbeitung des Aufzeichnungsmaterials

[0035] Belichtet wurde das Aufzeichnungsmaterial aus Abschnitt C in einem Laserbelichter Creo Trendsetter mit Thermokopf (Laserdiode 830 nm) mit einer Leistung von 8 W bei 50 Umdrehungen pro min, was einer Energieübertragung von etwa 500 mJ/cm<sup>2</sup> entsprach.

[0036] Die Entwicklung erfolgte dann in einer Küvette mit einem handelsüblichen Negativentwickler ®Ozasol EN 232 (pH-Wert ca. 9), der 10 s lang auf die bildmäßig bestrahlte Schicht einwirkte. Danach wurde das Material mit einem Wattepad abgerieben und mit Wasser abgespült. Auf diese Weise entstand ein negatives Bild. Die Entwicklerresistenz der ausbelichteten Schicht war jedoch relativ niedrig.

30 Beispiel 2

[0037] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß der Träger diesmal mit einem Gemisch aus

45 13,7 Gt Rußdispersion (wie im Beispiel 1, Abschnitt B), beschrieben),  
0,3 Gt 1,2-Naphthochinon-(2)-diazid-4-sulfonsäurechlorid,  
58,0 Gt 1-Methoxy-2-propanol und  
28,0 Gt Methylethylketon

50 beschichtet wurde. Nach der bildmäßigen Wärmeeinwirkung entstand wiederum ein negatives Bild, die Entwicklerresistenz der ausbelichteten Schicht war besser als im Beispiel 1.

Beispiel 3

55 [0038] Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 1, jedoch wurde eine Beschichtungslösung aus

1,50 Gt Rußdispersion (wie in Beispiel 1 beschrieben),

2,64 Gt Polymer A (wie in Beispiel 1 beschrieben),  
0,06 Gt *para*-Toluolsulfonsäure,  
67,80 Gt 1-Methoxy-2-propanol und  
28,00 Gt Methylethylketon

5 eingesetzt. Nach der bildmäßigen Einwirkung von Wärme entstand ein negatives Bild. Die Entwicklerresistenz der bestrahlten Schicht war vergleichbar mit der im Beispiel 2.

Beispiel 4

10 [0039] Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 1, es wurde jedoch eine Beschichtungslösung aus

0,15 Gt <sup>®</sup>Pro-Jet 830 NP (Fa. Zeneca),  
2,49 Gt Polymer A (aus Bsp. 1),  
15 0,30 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonsäurechlorid,  
0,06 Gt Phosphorsäure,  
69,00 Gt 1-Methoxy-2-propanol und  
28,00 Gt Methylethylketon

20 verwendet. Es entstand ein negatives Bild. Die Entwicklerresistenz entsprach der im Beispiel 2.

Beispiel 5

E: Herstellung eines weiteren, für das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch geeigneten polymeren Bindemittels

[0040] Analog Beispiel 1, Abschnitt A wurde ein polymeres Bindemittel hergestellt. Als Ausgangsmaterialien wurden jedoch ein Polyvinylbutyral mit einem geringeren Molekulargewicht ( $M_w$  ca. 70.000 bis 80.000) und Trimellitsäureanhydrid anstelle von Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

30 [0041] Beispiel 1 wurde wiederholt, beschichtet wurde jedoch mit folgender Lösung:

6,00 Gt Rußdispersion B (aus Bsp. 1),  
1,74 Gt Polymer E,  
0,06 Gt *p*-Toluolsulfonsäure,  
35 64,20 Gt 1-Methoxy-2-propanol und  
28,00 Gt Methylethylketon.

[0042] Es entstand ein negatives Bild. Bei der Entwicklung mußte nach der Einwirkzeit nicht gerieben, sondern nur abgespült werden. Die Entwicklerresistenz entsprach der gemäß Beispiel 2.

40 Beispiel 6

Anwendung des erfindungsgemäßen Gemisches in einem Farbprüfsystem

45 [0043] Die Ausgangsmaterialien entsprechen den Farbprüffolien aus EP-A 0 803 773 oder auch US-A 4 895 787 und 5 049 476, die ein analog arbeitendes Farbprüfsystem darstellen.

[0044] In Kombination mit dem erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch erhält man ein thermisch digital bebilderbbares Farbprüfsystem.

50 Ausgangsmaterialien:

[0045] Auf 50  $\mu$ m dicke, einseitig haftvermittelnd vorbehandelte, biaxial verstreckte und thermofixierte Polyesterfolien (<sup>®</sup>Melinex 457) wurde jeweils eines der folgenden Gemische aufgebracht:

	Bestandteile	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
5	Dipentaerythrit-pentaacrylat	19,9	25,0	21,6	19,9
	2,4-Bis-trichlormethyl-6-biphenyl-4-yl-s-triazin	5,1	6,1	5,4	5,3
	Polyvinylformal (®Formvar 12/85)	16,3	23,0	18,4	14,2
10	Mischpolymerisat eines polyethermodifizierten Polysiloxans mit 80 Gew.-% Ethylenoxid- und 20 Gew.-% Propylenoxid-Einheiten im Polyetheranteil; Viskosität 240 cSt/25°C, Mw ca. 6.500	0,2	0,2	0,2	0,2
	®Hostaperm Blau B2G (C.I. 74 160)	9,7			
15	Permanent Red FBB (C.I. 12 485)		12,9		
	Permanent Yellow GR (C.I. 21 100)			8,6	
	Ruß (®Printex 25)				13,6
20	Tetrahydrofuran	398,6	363,9	382,4	378,8
	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	113,9	121,3	124,3	123,1
	1-Methoxy-2-propanol	360,6	326,5	353,7	331,5
	γ-Butyrolacton	75,9	121,3	86,0	113,6

25 [0046] Die Pigmente wurden mit einem Teil des Bindemittels und dem γ-Butyrolacton dispergiert. Die mittlere Teilchengröße lag unterhalb von 200 nm.

[0047] Die beschichteten Folien wurden im Trockenkanal bei Temperaturen bis 110 °C getrocknet. Das Schichtgewicht lag zwischen 0,6 und 0,8 g/m<sup>2</sup>.

30 [0048] Auf die trockene photopolymerisierbare Schicht wurde folgende Haftschichtlösung aufgebracht:

50,0 Gt Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymeres 95:5,  
0,16 Gt Pyrogene Kieselsäure (mittl. Teilchengröße 40 nm),

252 Gt Wasser,

35 24,0 Gt Ethanol und

5,0 Gt Ammoniakwasser, 25 %-ig.

[0049] Die beschichteten Folien wurden im Trockenkanal bei Temperaturen von 100 °C getrocknet. Das Schichtgewicht betrug 6,5 g/m<sup>2</sup>.

40 Beschichtung des erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisches:

[0050] Auf die Rückseite dieser Farbprüffolien wurde nun folgende Beschichtungslösung mittels eines Rakelgerätes aufgebracht und 1 min bei ca. 100 °C im Trockenschrank getrocknet (Schichtgewicht danach ca. 1,4 g/m<sup>2</sup>):

45 31,20 Gt Russdispersion B (aus Beispiel 1),

0,96 Gt Polymer E (aus Beispiel 5),

0,16 Gt para-Toluolsulfonsäure,

0,64 Gt ®Tint-Ayd PC 9298 (von Daniel Products),

50 37,34 Gt 1-Methoxy-2-propanol und

29,70 Gt Methylethyketon

Verarbeitung des fertigen Aufzeichnungsmaterials:

55 [0051]

a) Ein Aufzeichnungsmaterial der Farbe Cyan wurde über die Haftschicht auf ein Trägermaterial auflaminiert.

b) Danach wurde in einem Laserbelichter Creo Trendseiter mit Thermokopf (Laserdiode 830 nm) mit einer Leistung von 8 W bei 50 Umdrehungen pro min belichtet, was einer Energieübertragung von ca. 500 mJ/cm<sup>2</sup> entspricht.

c) Anschließend wurde mit einem handelsüblichen Negativentwickler ®Ozasol EN 232, der einen pH-Wert von ca. 9 besitzt, etwa 10 s lang entwickelt, danach mit einem Wattepad abgerieben und mit Wasser abgespült.

Es entstand ein negatives Bild als Maske auf der Farbfolie. Die Entwicklerresistenz der ausbelichteten Schicht war im Vergleich zu den voranstehenden Beispielen sehr gut.

Alternativ konnte eine Entwicklung außer durch den flüssigen Entwickler auch durch Aufbringen und Wieder-abziehen von Klebefolien erreicht werden (Peel-apart-Verfahren).

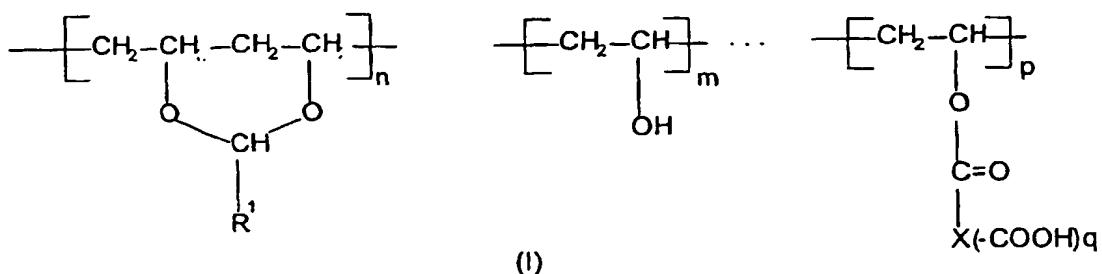
d) Nach der Entwicklung des digital belichteten Bildes wurde durch die nun entstandene schwarze Maske mit UV-Licht (1000 W, ca. 20 s) flutbelichtet und die Polyesterfolie zusammen mit der Maske und den Nichtbildstellen der in Farbe Cyan eingefärbten photopolymerisierbaren Schicht abgezogen.

Man erhielt ein Bild der Farbe Cyan, welches dem digital belichteten Muster entsprach.

[0052] Durch Wiederholung der Schritte a) bis d) mit den anderen Prozeßfarben Magenta, Gelb und Schwarz unter Verwendung der entsprechenden digitalen Belichtungsdaten und Flutbelichtungszeiten konnte auf diese Weise ein thermisch digital belichtetes Farbprüfbild erhalten werden.

## 20 Patentansprüche

1. Negativ arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein organisches polymeres Bindemittel und eine Substanz, die Strahlungsenergie in Wärme umwandelt, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten der Formel (I)



40 besteht, wobei

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder einen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylrest,

X eine Einfachbindung oder einen (q+1)-wertigen Rest eines ( $C_4$ - $C_{10}$ )Alkans, in dem einzelne Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, eines ( $C_2$ - $C_8$ )Alkens oder eines isocyclischen oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten, mono- oder polycyclischen ( $C_6$ - $C_{10}$ )Ringes oder Ringsystems,

n 40 bis 80 mol-%.

m 15 bis 30 mol-%,

p 1 bis 10 mol-% und

eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei q gleich 1 ist, wenn X eine Einfachbindung ist.

50

darstellt und das polymere Bindemittel eine Säurezahl von 5 bis 150 aufweist.

2. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymers der Formel (I) bei 5.000 bis 500.000, bevorzugt bei 20.000 bis 300.000 liegt.
3. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel einen Restanteil an Polyvinylacetat-Einheiten enthält, der allgemein bis zu etwa 6 mol-%, insbesondere 1 bis 4 mol-%, bezogen auf alle Monomereinheiten im Bindemittel, ausmacht.

4. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels im allgemeinen 30 bis 95, vorzugsweise 45 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht, beträgt.
5. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die IR-Strahlungsenergie in Wärme umzuwandeln vermag, Ruß, ein Cyaninfarbstoff, Merocyaninfarbstoff, ein Infrarot absorbierender Indoleninfarbstoff, Indocyaninfarbstoff, Squaryliumfarbstoff, Methinfarbstoff, Cyanfarbstoff, eine Pyryliumverbindung oder ein Pentamethinthiopyryliumsalz ist.
10. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Infrarot absorbierende und Wärme generierende (Farb-)Pigment in einem polymeren Bindemittel mit den in der Formel (I) genannten Einheiten vordispersiert ist.
15. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente, die IR-Strahlung in Wärme umwandelt, allgemein 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht, beträgt.
20. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ggf. Löslichkeitsinhibitoren in einem Anteil von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht, enthält.
25. Strahlungsempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Löslichkeitsbeschleuniger und Reaktionsbeschleuniger Säuren wie Phosphorsäure, Trimellitsäure, Nitrobenzolcarbonsäuren oder p-Toluolsulfinsäure, daneben auch Trihalomethyl-s-triazine, Bistrihalomethyl-s-triazine oder Säurechloride, wie 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfinsäurechlorid in einem Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht, enthält.
30. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 besteht.
35. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein für die Herstellung von Offsetdruckplatten geeignetes Blech, Band oder eine Folie aus Metall, insbesondere aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, ist, das gegebenenfalls vorbehandelt ist.
40. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein für die Herstellung von Farbprüffolien geeignete transparente, flexible und dimensionsstabile Kunststofffolie, bevorzugt eine Polyester- oder Polycarbonatfolie, ist.
45. 13. Verfahren zur Herstellung einer Farbprüffolie mit den Schritten
  - (a) Zurverfügungstellen eines Materials mit einem UV/VIS-transparenten Träger, einer darauf befindlichen photopolymerisierbaren Schicht, die mit Farbstoffen oder Pigmenten in einer Grundfarbe eingefärbt ist, und einer auf dieser Schicht befindlichen Haftschiicht,
  - (b) Aufbringen einer thermosensitiven Schicht aus einem Gemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf die Rückseite des transparenten Trägers,
  - (c) Auflaminieren des so hergestellten Mehrschichtmaterials auf ein Bildempfangsblatt, wobei die Haftschiicht dem Bildempfangsblatt zugewandt ist,
  - (d) bildmäßiges Bestrahlen der thermosensitiven Schicht mit IR-Strahlung,
  - (e) Ausbilden einer Belichtungsmaske durch Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der thermosensitiven Schicht,
  - (f) ganzflächiges Bestrahlen mit UV/VIS-Strahlung durch die Belichtungsmaske und
  - (g) Abziehen des transparenten Trägers mit der Maske und den bestrahlten und daher polymerisierten Bereichen der photopolymerisierbaren Schicht und gegebenenfalls
  - (h) Wiederholen der Schritte (a) bis (g) mit einem Material, dessen photopolymerisierbare Schicht in einer anderen Grundfarbe eingefärbt ist, wobei dieses auf das bereits ein Teifarbenbild tragende Bildempfangsblatt auflaminert wird.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 9798

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch		
X	EP 0 750 230 A (FUJI PHOTO FILM CO.,LTD.) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) * Seite 2, Zeile 4; Beispiel 18 * * Seite 36; Beispiel 18 * -----	1-12	B41M5/36 G03F3/10	
X	EP 0 740 208 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 6 * * Seite 12, Zeile 38; Beispiel 1 * * Seite 13, Zeile 20; Beispiel 2 * -----	1-12		
A	EP 0 519 591 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 2002 * Seite 2, Zeile 7 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 35 * -----	1-13		
A	EP 0 772 089 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 7. Mai 1997 (1997-05-07) * Seite 7, Zeile 15 - Zeile 22 * * Seite 9, Zeile 33 - Zeile 35 * * Ansprüche * -----	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) B41M G03F	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			Prüfer Dupart, J.-M.	
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 2000			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur				

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 9798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0750230 A	27-12-1996	JP	9062005 A	07-03-1997
		DE	69601518 D	25-03-1999
		DE	69601518 T	17-06-1997
		US	5725994 A	10-03-1998
EP 0740208 A	30-10-1996	JP	8305020 A	22-11-1996
EP 0519591 A	23-12-1992	AU	649122 B	12-05-1994
		AU	1593192 A	24-12-1992
		CA	2066895 A	18-12-1992
		DE	69217128 D	13-03-1997
		DE	69217128 T	10-07-1997
		JP	5204153 A	13-08-1993
EP 0772089 A	07-05-1997	JP	9185161 A	15-07-1997
		US	5763122 A	09-06-1998